

(6)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 206 059**  
**A2**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑫

⑰ Anmeldenummer: **86107753.5**

⑤① Int. Cl. 4: **C 08 G 18/72, C 08 G 18/79,**  
**C 08 G 18/48, C 09 J 3/16**

⑱ Anmeldetag: **06.06.86**

③① Priorität: **15.06.85 DE 3521618**

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **30.12.86**  
**Patentblatt 86/52**

⑦② Erfinder: **Hombach, Rudolf, Dr.,**  
**Johann-Janssen-Strasse 24, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Erfinder: **Reiff, Helmut, Dr., Paul-Klee-Strasse 68 I,**  
**D-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Erfinder: **Dollhausen, Manfred, Dr., Herzogenfeld 21,**  
**D-5068 Odenthal (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT NL SE**

⑤④ **In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung und ihre Verwendung als Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2 bis 3,5, die neben einem aliphatischen Polyisocyanat oder einem Gemisch aliphatischer Polyisocyanate eine die Dispergierbarkeit der Zubereitung in Wasser gewährleistende Menge eines Umsetzungsprodukts eines aliphatischen Polyisocyanats oder eines Gemischs aliphatischer Polyisocyanate mit einem ein- oder mehrwertigen, nichtionischen Polyalkylenetheralkohol mit mindestens einer, mindestens 10 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetherkette als Emulgator aufweist; sowie die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zubereitung als die klebtechnischen Eigenschaften verbesserndes Zusatzmittel für wässrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren.

ACTORUM AG

**BEST AVAILABLE COPY**

5

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT      5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung      Wr/by-c

10

In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung und  
ihre Verwendung als Zusatzmittel für wäßrige Klebstoffe

15

Die Erfindung betrifft eine in Wasser dispergierbare Poly-  
isocyanat-Zubereitung auf Basis eines aliphatischen Poly-  
isocyanats oder eines Gemischs aliphatischer Polyiso-  
20 cyanate, sowie die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zube-  
reitung als Zusatzmittel für wäßrige Klebstoffe auf Basis  
von in Wasser dispergierbaren Polymeren.

Es ist bekannt, Polyisocyanate als Zusatzmittel für Kleb-  
25 stoffe auf Basis von in organischen Lösungsmittel gelösten  
Polymeren zu verwenden. So setzt man z.B. Lösungen aus  
Natur- oder Synthetikautschuk oder Lösungen von Poly-  
urethanen polyfunktionelle Polyisocyanate zu, um eine  
günstigere Haftung an vielen zu klebenden Werkstoffen,  
30 eine höhere Beständigkeit der Klebung in der Wärme und  
eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien zu er-  
zielen. Gemäß der Lehre der EP-A-0 061 628 gelingt es die  
klebetechnischen Eigenschaften von wäßrigen Klebstoffen  
auf Basis von in Wasser dispergierbaren Polymeren durch  
35 Zusatz hydrophil modifizierter aromatischer Polyisocyanate  
zu verbessern.

- 5 Diese Verbesserung reicht allerdings nicht aus, um die vom Markt geforderte Beanspruchungsgruppe B 4 nach DIN 68 602 zu erreichen. Holzklebungen, die mit Polyvinylacetat-Klebstoffen gemäß der Lehre der EP-A-0 061 628 hergestellt werden, können daher nicht in Innenräumen mit extremen
- 10 Klimaschwankungen und Wassereinwirkungen (Hallenbäder, Duschkabinen), sowie bei Außenanwendungen mit hohen klimatischen Einflüssen (z.B. Fenster, Außentüren, Leitern, Treppen) verwendet werden. Dies gelingt bislang nur durch Zusatz toxikologisch bedenklicher Chrom-(III)-salze, die
- 15 außerdem noch zu einem starken und unerwünschten Abfall der Viskosität der Klebstoffe führen. Ein weiterer Nachteil der gemäß der Lehre von EP-A-0 061 628 modifizierten Klebstoffe, beispielsweise jenen auf Basis von wäßrigen Polyurethandispersionen ist die für viele praktische An-
- 20 wendungen zu geringe Wärmefestigkeit der resultierenden Verklebungen von ca. 75°C (vgl. nachstehendes Vergleichsbeispiel). Falls derartige modifizierte Polyurethan-Dispersion Klebstoffe beispielsweise bei der Herstellung von Autoseitenteilen zum Kaschieren der Holzfaserpappe mit
- 25 einer PVC-Folie eingesetzt werden, so muß dieser Verbund eine Wärmelagerung bei mindestens 90°C ohne Belastung überstehen.

- Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue Polyisocyanat-Zubereitungen zur Verfügung zu stellen,
- 30 die den Anforderungen der Praxis bezüglich der klebtechnischen Eigenschaften und bezüglich der Wärmefestigkeit der aus den wäßrigen Klebstoffen hergestellten Verklebungen besser gerecht werden als die Zubereitungen des
- 35 genannten Standes der Technik.

- 5 Diese Aufgabe konnte mit den nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen auf Basis aliphatischer Polyisocyanate gelöst werden. Mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen ist es möglich, beispielsweise die üblichen wäßrigen Klebstoffe auf
- 10 Basis von Polyvinylacetat so zu verbessern, daß die resultierenden Verklebungen auch ohne Mitverwendung von Chrom-III-Salzen der Beanspruchungsgruppe B4 nach DIN 68 602 entsprechen. Außerdem ist es mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen beispielsweise möglich,
- 15 wäßrige Klebstoffe auf Basis von Polyurethandispersionen so zu verbessern, daß die mit ihnen hergestellten Verklebungen bei Temperaturen von ca. 90°C die für die Praxis erforderliche Wärmebeständigkeit aufweisen. Dies muß als überraschend angesehen werden, da bislang den üblichen,
- 20 lösungsmittelhaltigen Klebstoffen auf Basis von Natur- und Synthesekautschuk oder auf Basis von Polyurethanen ausschließlich polyfunktionelle aromatische Polyisocyanate zugesetzt worden sind, um die klebetechnischen Eigenschaften der resultierenden Verklebungen zu verbessern.
- 25 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen ist in dem Umstand zu sehen, daß die mit den Zubereitungen modifizierten, wäßrigen Klebstoffe eine erheblich längere Topfzeit aufweisen als entsprechende Klebstoffe, denen die Polyisocyanat-Zubereitungen des Standes
- 30 der Technik auf Basis von aromatischen Polyisocyanaten zugesetzt worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist eine in Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5, dadurch gekennzeichnet, daß sie

35

- 5 a) ein aliphatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch aliphatischer Polyisocyanate und
- b) eine die Dispergierbarkeit der Zubereitung gewährleistende Menge eines Emulgators enthält.

10

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Polyisocyanat-Zubereitung als Zusatzmittel für wäßrige Klebstoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Polymeren.

15

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyisocyanat-Zubereitungen weisen eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5 auf und einen NCO-Gehalt von 5-30 %, vorzugsweise 10-25 % auf. Ihre Dispergierbarkeit in Wasser

20 wird durch einen hierzu ausreichenden Gehalt an geeigneten Emulgatoren gewährleistet.

Bei den emulgatorfreien Polyisocyanaten a) handelt es sich um ein aliphatisches Polyisocyanat oder um ein Gemisch aliphatischer Polyisocyanate einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5. Sie weisen im allgemeinen einen

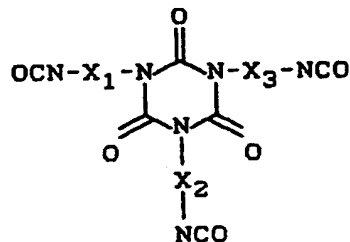
25 NCO-Gehalt von 5-30 %, vorzugsweise von 10-25 Gew.-% auf.

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind:

30

1. Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von
- 35 1,6-Diisocyanatohexan und/oder 1-Isocyanato-3,3,5-

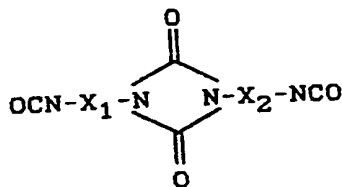
5 trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-  
diisocyanat = IPDI). Die Herstellung derartiger Iso-  
cyanuratgruppen aufweisender Polyisocyanate ist bei-  
spielsweise in DE-PS 2 616 416, EP-OS 3765,  
EP-OS 10 589, EP-OS 47 452, US-PS 4 288 586 oder  
10 US-PS 4 324 879 beschrieben. Grundsätzlich können in  
den erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen  
nicht nur diese besonders bevorzugten Verbindungen  
sondern beliebige Isocyanuratgruppen aufweisende  
Polyisocyanate auf Basis aliphatischer und/oder  
15 cycloaliphatischer Diisocyanate als Komponente a)  
vorliegen. Bei den als Komponente a) geeigneten Iso-  
cyanato-Isocyanuraten handelt es sich somit insbeson-  
dere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- (bzw. -cycle-  
alkyl-)isocyanurate der Formel



bzw. deren Gemische mit ihren höheren, mehr als einen  
Isocyanuratrings aufweisenden Homologen, wobei in die-  
ser Formel  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  für gleiche oder verschie-  
dene Reste stehen und den, dem Ausgangsdiisocyanat  
zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffrest bedeuten. Die  
Isocyanato-Isocyanurate weisen im allgemeinen einen  
NCO-Gehalt von 10 bis 30, vorzugsweise 15 bis  
30 25 Gew.-% und eine (mittlere) NCO-Funktionalität von  
35 3 bis 3,5 auf.

5 Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind ferner:

2. Uretdiondiisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen der Formel



in welcher

$X_1$  und  $X_2$  die obengenannte Bedeutung haben und vorzugsweise für die die Isocyanatgruppen von Hexamethyldiisocyanat und/oder von IPDI verknüpfenden Kohlenwasserstoffreste stehen.

Die Uretdiondiisocyanate können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen als alleinige Komponente a) vorliegen oder im Gemisch mit anderen aliphatischen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten eingesetzt werden.

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind ferner:

3. Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere

5 Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret oder dessen Gemische  
mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen  
aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen  
einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine  
(mittlere) NCO-Funktionalität von 3 bis 3,5 auf.

10

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind  
ferner:

15 4. Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Poly-  
isocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch ge-  
bundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise  
durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexa-  
methylen-diisocyanat oder an IPDI mit einfachen mehr-  
wertigen Alkoholen wie z.B. Trimethylolpropan,  
20 Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen  
erhalten werden können. Diese, als erfindungsgemäße  
Komponente a) geeigneten Urethan- und/oder Allopha-  
natgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im all-  
gemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und  
25 eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3  
auf.

Aliphatische Polyisocyanate im Sinne der Erfindung sind  
ferner:

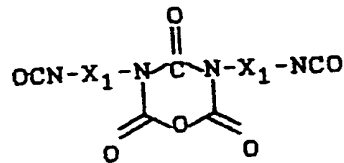
30

5. Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate mit  
aliphatischen oder cycloaliphatisch gebundenen Iso-  
cyanatgruppen, insbesondere Verbindungen der Formel

35



5



10

in welcher

15  $\text{X}_1$  die bereits obengenannte Bedeutung hat und vorzugsweise für einen Hexamethylenrest steht, wenn das Produkt aus 1,6-Diisocyanatohexan und Kohlendioxid hergestellt worden ist.

Die beispielhaft unter 1. bis 5. genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanate können selbstver-  
20 ständlich auch als beliebige Gemische in den erfindungs-  
gemäßen Zubereitungen vorliegen. Den gemachten Aus-  
führungen entsprechend steht der Begriff "aliphatische Polyisocyanate" im Rahmen der Erfindung für solche Poly-  
isocyanate, deren Isocyanatgruppen mit aliphatischen oder  
25 cycloaliphatischen Kohlenstoffatomen verknüpft sind.

Geeignete Emulgatoren b) sind insbesondere Umsetzungspro-  
dukte aliphatischer Polyisocyanate mit nicht-ionische  
Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetheralkoholen. Zur  
30 Herstellung der Emulgatoren geeignete Polyisocyanate sind  
neben den bereits obengenannten Polyisocyanaten auch be-  
liebige andere aliphatische Diisocyanate. Zur Herstellung  
der geeigneten Polyetheralkohole sind beliebige  
Alkoxylierungsprodukte, vorzugsweise ein- oder auch  
35 mehrwertige Startermoleküle wie z.B. Methanol, n-Butanol,  
Cyclohexanol, 3-Methyl-3-hydroxymethyloxetan,

5 Phenol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Anilin, Trimethylolpropan oder Glycerin, die mindestens eine, mindestens 10, im allgemeinen 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 60 Ethylenoxideinheiten aufweisende, Polyetherkette enthalten. Die in den Emulgatoren vorliegenden Polyether-  
10 Ketten weisen im allgemeinen 10 bis 70, vorzugsweise 15-60, Alkylenoxideinheiten auf und stellen entweder reine Polyethylenoxid-Ketten oder gemischte Polyalkylenoxid-Ketten dar, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens zu 60 % aus Ethylenoxideinheiten bestehen, von diesem jedoch,  
15 wie gesagt, mindestens 10 enthalten. Die entsprechenden einwertigen Polyetheralkohole sind besonders gut zur Herstellung der Emulgatoren geeignet.

20 Geeignete, jedoch weniger bevorzugte Emulgatoren sind auch die entsprechenden Umsetzungsprodukte aliphatischer Polyisocyanate mit im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion mono- bis trifunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, die neben diesen gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen noch  
25 eingebaute hydrophile Zentren wie beispielsweise Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumgruppen aufweisen.

Die Herstellung der Emulgatoren erfolgt durch Umsetzung der aliphatischen Polyisocyanate mit den hydrophilen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, vorzugsweise mit den genannten monofunktionellen nichtionisch hydrophilen Polyetheralkoholen in einem  
30 NCO/OH-Äquivalentverhältnis von mindestens 1:1, im allgemeinen von 2:1 bis ca. 1000:1. Insbesondere bei Verwendung von mehrwertigen Polyetheralkoholen wird in einem  
35

5 NCO/OH-Äquivalentverhältnis von mindestens 2:1 gearbeitet.  
Die Emulgatoren können entweder in einem getrennten Reak-  
tionsschritt durch Umsetzung der genannten Ausgangsmateri-  
alien hergestellt und anschließend mit dem in eine emul-  
gierbare Form zu überführenden Polyisocyanat abgemischt  
10 oder in situ dergestalt hergestellt werden, daß man das  
in eine emulgierbare Form zu überführende aliphatische  
Polyisocyanat mit einer entsprechenden Menge des Poly-  
etheralkohols abmischt, wobei spontan eine erfindungsge-  
mäßige Polyisocyanat-Zubereitung entsteht, die neben unmodi-  
15 fiziertem aliphatischem Polyisocyanat den sich in situ aus  
der hydrophilen Verbindung mit gegenüber Isocyanatgruppen  
reaktionsfähigen Gruppen, vorzugsweise aus dem Polyether-  
alkohol und einem Teil des Polyisocyanats bildenden Emul-  
gator enthält. Bei der erstgenannten Variante der separa-  
20 ten Herstellung der erfindungswesentlichen Emulgatoren  
werden diese vorzugsweise unter Einhaltung eines NCO/OH-  
Äquivalentverhältnisses von ca. 2:1 bis 6:1 hergestellt.  
Bei der Herstellung der Emulgatoren in situ kann selbst-  
verständlich ein hoher Überschuß an Isocyanatgruppen  
25 innerhalb des obengenannten breiten Bereichs zur Anwendung  
gelangen. Die Menge des mit dem in eine emulgierbare Form  
zu überführenden Polyisocyanat abzumischenden Emulgators  
bzw. die Menge des dem in eine emulgierbare Form zu über-  
führenden Polyisocyanat zugesetzten Polyetheralkohole wird  
30 im allgemeinen so bemessen, daß in der letztlich erhalte-  
nen, erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitung 1 bis  
12 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% an innerhalb von  
Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten vorlie-  
gen. Die Herstellung der Emulgatoren bzw. die Herstellung  
35 der Polyisocyanat-Zubereitung erfolgt im allgemeinen bei

- 5 bei mäßig erhöhter Temperatur, d.h. im Temperaturbereich von ca. 50 bis 130°C.

Die so erhaltenen Polyisocyanat-Zubereitungen werden vorzugsweise in Substanz der erfindungsgemäßen Verwendung zu-  
10 geführt. Selbstverständlich kann man den Zubereitungen vor ihrer erfindungsgemäßen Verwendung auch geringe Mengen, d.h. beispielsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die lösungsmittelfreie Zubereitung, eines organischen Lösungsmittels wie z.B. Ethylacetat, Aceton oder Methylethylketon  
15 zusetzen, um die Viskosität zu reduzieren. Ferner ist es möglich, die erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen in Form wäßriger Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von ca. 10 bis 65 Gew.-% zu verarbeiten. Die Herstellung dieser Dispersionen bzw. Emulsionen erfolgt kurz vor der  
20 erfindungsgemäßen Verwendung durch einfaches Vermischen der spontan in Wasser dispergierbaren Polyisocyanat-Zubereitungen mit Wasser.

Die erfindungsgemäße Verwendung eignet sich insbesondere  
25 zur Modifizierung von wäßrigen Klebstoffen auf Basis von wäßrigen Dispersionen eines Feststoffgehalts von 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturlatex, wäßrigen Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten olefinisch ungesättigter  
30 Monomerer und den an sich bekannten wäßrigen Polyurethandispersionen. Diese Dispersionen können selbstverständlich die in der Klebstofftechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten.

35

- 5 Geeignete Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomere sind z.B. an sich bekannte Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von Vinylestern von Carbonsäuren mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 4, Kohlenstoffatomen wie insbesondere Vinylacetat, 10 gegebenenfalls mit bis zu 70 Gew.-% bezogen auf Gesamtmenge an olefinisch ungesättigten Monomeren, an anderen olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder von Homo- oder Copolymerisaten von (Meth)Acrylsäureestern von Alkoholen mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatomen wie 15 insbesondere (Meth)Acrylsäure-, -methyl-, -ethyl-, -propyl-, -hydroxyethyl- oder -hydroxypropyl-estern, gegebenenfalls zusammen mit bis zu 70 Gew.-% an anderen olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder Butadien-Styrol-Copolymerisaten mit einem Gehalt an Butadien von 20 ca. 20 bis 60 Gew.-% und/oder von anderen Dien-Polymerisaten oder -Copolymerisaten wie Polybutadien oder Mischpolymerisaten von Butadien mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril und/oder 25 Methacrylnitril und/oder wäßrige Dispersionen von Polymerisaten bzw. Copolymerisaten des 2-Chlor-butadien-1,3, gegebenenfalls mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren der oben beispielhaft genannten Art, z.B. solchen eines Chlorgehalts von ca. 30 bis 40 Gew.-%, insbesondere eines Chlorgehalts von ca. 36 Gew.-%. 30
- Geeignete wäßrige Polyurethandispersionen sind solche der an sich bekannten Art, wie sie z.B. in US-PS 3 479 310, GB-PS 1 076 688, US-PS 4 108 814, US-PS 4 092 286, DE-OS 2 651 505, US-PS 4 190 566, DE-OS 2 732 131 oder 35 DE-OS 2 811 148 beschrieben sind.

- 5 Die bei der erfindungsgemäßen Verwendung einzusetzenden wäßrigen Klebstoffe können die in der Klebstofftechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Füllstoffe, wie Quarzmehl, Quarzsand, hoch-
- 10 disperse Kieselsäure, Schwerspat, Calciumcarbonat, Kreide, Dolomit oder Talkum, die oft zusammen mit geeigneten Netzmitteln wie z.B. Polyphosphaten wie Natriumhexamethaphosphat, Naphthalinsulfonsäure, Ammonium- oder Natrium-
- 15 polyacrylsäuresalze eingesetzt werden, wobei die Netzmittel im allgemeinen in Mengen von 0,2 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf Füllstoff, zugesetzt werden.

Weitere geeignete Hilfsmittel sind z.B. in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtklebstoff, einzusetzende organische Verdickungsmittel wie z.B. Zellulose-Derivate,

20 Alginate, Stärke oder Stärkederivate oder Polyacrylsäure oder in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtklebstoff, einzusetzende anorganische Verdickungsmittel wie z.B. Bentonite.

- 25 Auch Fungizide zur Konservierung können den Klebstoffen zugesetzt werden. Diese kommen im allgemeinen in Mengen von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtklebstoff, zum Einsatz. Geeignete Fungizide sind beispielsweise Phenol-
- 30 und Kresol-Derivate oder Zinn-organische Verbindungen oder andere, dem Fachmann bekannte Produkte.

Auch klebrig-machende Harze wie z.B. Naturharze oder modifizierte Harze wie Kolophoniumester oder synthetische Harze wie Phthalatharze können dem Klebstoffgemisch zuge-

35 setzt werden.

5 Auch Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol, Xylol, Butylacetat, Methylethylketon, Ethylacetat, Dioxan oder deren Gemische oder Weichmacher wie beispielsweise solche auf Adipat-, Phthalat- oder Phosphat-Basis können den wäßrigen Klebstoffdispersionen zugesetzt werden.

10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden, erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Zubereitungen werden den wäßrigen Klebstoffen im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel des  
15 wäßrigen Klebstoffs, zugesetzt.

Die so modifizierten wäßrigen Klebstoffe eignen sich zum Verkleben beliebiger Werkstoffe gleicher oder verschiedener Art, z.B. zum Verkleben von Holz und Papier, Kunst-  
20 stoffen, Textilien, Leder und anorganischen Materialien, wie Keramik, Steingut oder Asbestzement.

Der erfindungsgemäße Zusatz der erfindungswesentlichen Polyisocyanat-Zubereitungen zu den wäßrigen Klebstoffen  
25 bewirkt insbesondere eine deutliche Verbesserung der Wärmebeständigkeit, der Wasserfestigkeit und, im Vergleich zu entsprechenden Klebstoffen, denen Polyisocyanat-Zubereitungen auf Basis aromatischer Polyisocyanate zugesetzt worden sind, der Topfzeit.

30 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Alle Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprocente.

35

5 Ausgangsprodukte

Polyether 1

10 Auf n-Butanol gestarteter, monofunktioneller Polyethylen-oxidpolyether vom Molekulargewicht 1145.

Polyether 2

15 Auf 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan gestarteter monofunktioneller Polyethylenoxidpolyether vom Molekulargewicht 1210.

Polyether 3

20 Auf n-Butanol gestarteter, monofunktioneller Polyethylen-oxid-polypropylenoxidpolyether vom Molekulargewicht 2150.  
Gehalt an Ethylenoxid: 80 %.

Polyether 4

25 Auf Glycerindimethylketal gestarteter Polyethylenoxidpolyether vom Molekulargewicht 840.

Polyisocyanat 1

30 Durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestelltes, Isocyanuratgruppen aufweisendes Polyisocyanat, welches im wesentlichen aus Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat und dessen höheren  
35



5 Homologen besteht, mit einem NCO-Gehalt von 21,6 %, einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von 0,3 %, einer Viskosität bei 23°C von 1700 mPa.s und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3.

10 Polyisocyanat 2

Biuretpolyisocyanat auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus N,N',N"-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und dessen höheren Homologen besteht, mit  
15 einem NCO-Gehalt von 21,0 %, einem Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan von 0,5 %, einer Viskosität bei 23°C von 8500 mPa.s und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3.

20 Polyisocyanat 3

Gemisch aus dimerem und trimerem 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus einem Gemisch aus Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion und Tris-(6-isocyanatohexyl)-  
25 isocyanurat besteht und bei 23°C eine Viskosität von 150 mPa.s, einen NCO-Gehalt von 21,6 % und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 aufweist.

30 Polyisocyanat 4

Durch Umsetzung von 1,6-Diisocyanatohexan mit Kohlendioxid hergestelltes Bis-(6-isocyanatohexyl)-oxadiazintrion mit  
einem NCO-Gehalt von 20,6 %.

35

5 Polyisocyanat 5

Durch Trimerisierung von IPDI erhaltenes Isocyanato-Iso-  
cyanurat einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3,  
70 %ige Lösung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff-  
10 gemisch (R) Solvesso 100, NCO-Gehalt der Lösung: 11 %.

Polyisocyanat 6

Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion mit einem NCO-Gehalt von  
15 21,5 % und einer Viskosität bei 23°C von 80 mPa.s.

20

25

30

35

5 Beispiel 1

Zu 1000 g Polyisocyanat 1 fügt man unter Rühren 80,8 g auf 50°C erwärmten Polyether 1. Man erwärmt auf 110°C und hält 2,5 h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen erhält man ein  
10 klares, gelbes, in Wasser dispergierbares Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,4 %.  
Viskosität: 2500 mPa.s (23°C)

15 Beispiel 2

Zu 500 g Polyisocyanat 1 gibt man unter Rühren 40 g Polyether 2 und rührt 2 h bei 100°C. Man erhält eine klare, gelbe, wasserdispergierbare Polyisocyanuratzubereitung vom  
20 NCO-Gehalt 19,0 % und einer Viskosität von 2600 mPas (23°C).

Beispiel 3

Völlig analog zu Beispiel 2 erhält man mit 26,3 g Polyether 2 einen NCO-Gehalt von 19,7 % und eine Viskosität  
25 von 3200 mPa.s (23°C).

Beispiel 4

30 Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch 55,4 g Polyether 2, man erhält so eine erfindungsgemäße Polyisocyanuratzubereitung mit einem NCO-Gehalt von 18,1 % und einer Viskosität von 1200 mPas (23°C).

35

5 Beispiele 5 bis 14

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Polyisocyanatzubereitungen erfolgt in Analogie zu Beispiel 1. Die Ausgangsmaterialien und die Eigenschaften der resultierenden Polyisocyanat-Zubereitungen sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

15

20

25

30

35

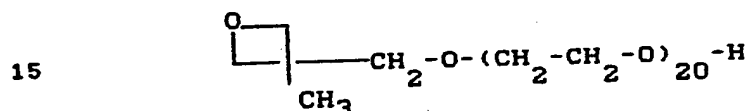
Tabelle 1

| Beispiel | Polyisocyanat | Polyether | Polyether bez.<br>auf Gesamtgew. | NCO-Gehalt (%)<br>gef. | Viskosität<br>(mPa.s) |
|----------|---------------|-----------|----------------------------------|------------------------|-----------------------|
| 5        | 1             | 4         | 5                                | 19,6                   | 1600 (46°C)           |
| 6        | 2+3*          | 2         | 10                               | 19,3                   | 1000 (23°C)           |
| 7        | 1             | 3         | 10                               | 19,2                   | 2900 (23°C)           |
| 8        | 4             | 3         | 10                               | 18,6                   | 200 (23°C)            |
| 9        | 3             | 2         | 10                               | 19,2                   | 2200 (23°C)           |
| 10       | 4             | 3         | 20                               | 15,6                   |                       |
| 11       | 2             | 2         | 5                                | 19,5                   | 3900 (23°C)           |
| 12       | 5             | 1         | 7,4                              | 13,5                   | 200 (23°C)            |
| 13       | 6             | 3         | 5                                | 18,7                   | 220 (23°C)            |
| 14       | 3             | 1         | 7,5                              | 19,5                   |                       |

\*) 1:1-Mischung der beiden Polyisocyanate

5 Vergleichsbeispiel gemäß der Lehre der EP-A-0 061 628

In einem 3 l Rührbecher mit Rückflußkühler werden unter Stickstoff zu 1870 g eines Polyisocyanatgemischs der Diphenylmethanreihe mit einem Gehalt an Diisocyanato-Diphenylmethan-Isomeren von ca. 60 % und einem Gehalt an höheren Homologen von ca. 40 % bei 40°C in einem Guß 130 g der Verbindung der Formel



zugefügt. Nach 15 Minuten steigert man die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 65°C und hält 3 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur liegt eine Polyisocyanat-Zubereitung in Form einer klaren, braunen Lösung des in situ gebildeten Emulgators in überschüssigem Polyisocyanat vor. Der NCO- Gehalt der Zubereitung liegt bei ca. 28 %. Die mittlere NCO-Funktionalität liegt bei ca. 2,5, die Viskosität bei 650 mPa.s (23°C).

Verwendungsbeispiele

Jeweils 5 g der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß Beispielen 1 bis 10 und gemäß Vergleichsbeispiel werden in 11 Parallelversuchen mit jeweils 100 g einer handelsüblichen wäßrigen Dispersion eines Vinylacetat-Maleinsäure-n-butylester- Copolymerisat mit einem Feststoffgehalt von 53% <sup>(R)</sup> Mowilith DHW der Fa. Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland) in einem Becherglas von Hand vermischt. Nach 10 Sekunden Mischen wird jeweils eine homogene Mischung erhalten. Die Topfzeiten der resultierenden wäßrigen Klebstoffe werden in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

- 5 Zwecks Herstellung von Verklebungen unter Verwendung dieser wäßrigen Klebstoffe werden nicht vorbehandelte Buchenholz-Probekörper mit dem Klebstoff eingestrichen. Innerhalb 15 Minuten nach Auftrag der Klebstoffe werden 2 Probekörper so zusammengelegt, daß eine überlappte Fläche von 2 cm<sup>2</sup> vorliegt und 24 h mit einem Druck von 3,0 MPa zusammengepreßt. Nach 7-tätiger Lagerung bei Raumtemperatur wird die Scherfestigkeit ermittelt. Dies erfolgt in einer Zugprüfmaschine mit einem Spindelvorschub von 100 mm/min. Die ermittelten Prüfwerte für die Scherfestigkeit werden ebenfalls in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

- 20 In einer parallelen Versuchsserie werden entsprechende Verklebungen zwecks Prüfung der Kochwasserbeständigkeit nach Beanspruchungsgruppe B4 gemäß DIN 68 602 hergestellt. Hierzu werden die Prüfkörper nach 7-tägiger Lagerung im Normalklima 6 Stunden in kochendem Wasser gelagert. Nach anschließender 2-stündiger Lagerung in kaltem Wasser wird in nassem Zustand die Scherfestigkeit mit einem Spindelvorschub von 100 mm/minute ermittelt. Der geforderte Wert beträgt mindestens 4 N/mm<sup>2</sup>. Die hierbei ermittelten Meßdaten werden ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

- 30 In einer weiteren Versuchsserie werden in 11 Parallelversuchen jeweils 5 g der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß Beispielen 1-10 und gemäß Vergleichsbeispiel mit jeweils 100 g mit einer anionischen wäßrigen Polyurethandispersion mit einem Feststoffgehalt von 40%, einem Gehalt an Carboxylatgruppen von 2,4 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff und einem Gehalt an Sulfonatgruppen von 20 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff in einem Becherglas von Hand vermischt. Nach ca. 10 Sekunden liegt jeweils eine

5 homogene Mischung der Komponenten vor.

Mit diesen Mischungen werden jeweils gemäß ASTM 816 D  
Klebung hergestellt. Als zu verklebender Werkstoff  
diente ein 4 mm dickes PVC-Material mit einem Gehalt von  
10 30 % Dioctylphthalat als Weichmacher.

Vor dem Aufbringen der Klebstoffe wurden die zu klebenden  
Oberflächen mit Schleifband der Körnung 40 gründlich ge-  
rauht. Die vom Schleifstaub befreiten Werkstoffe wurden  
15 mit einer ca. 0,1 mm dicken Klebstoffschicht versehen.  
Nach einer Abluftzeit von 30 min. wurden die Klebstoff-  
oberflächen durch Strahlungswärme innerhalb von 3 Sek. auf  
eine Temperatur von 80-85°C gebracht. Danach werden die  
Klebstreifen so zusammengelegt, daß eine überlappte Fläche  
20 von 2,5 x 2,5 cm vorliegt. Die Prüfkörper werden 10 Sek.  
mit einem Druck von 0,4 MPa gepreßt.

Zur Ermittlung der Wärmefestigkeit nach ASTM 816 D wurden  
die jeweils 9 Tage bei Raumtemperatur gelagerten Prüf-  
25 körper einem Scherversuch unterworfen. Hierbei wird der  
Prüfkörper mit einer Masse von 11 kg belastet. Nach  
20-minütigem Tempern bei 40°C wird durch Erhöhen der  
Temperatur pro Minute um 0,25°C die Temperatur ermittelt,  
bei der die Klebung versagt. Die erreichten Temperaturen  
30 sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

35



Tabelle 2

Le A 23 878

|                     | PU-Dispersion      |                          | PVA-Dispersion    |             |  |
|---------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|-------------|--|
| Polyisocyanat-Zube- | Wärmebeständigkeit | Scherfestigkeit          | Kochwasserbe-     | Topfzeit    |  |
| reitung gemäß       | nach ASTM 816 D    | nach DIN 68602           | ständigkeit       | ständigkeit |  |
| Beispiel            |                    | bei RT N/mm <sup>2</sup> | nach DIN 68602 B4 |             |  |
|                     |                    |                          | N/mm <sup>2</sup> |             |  |

|                    |     |      |     |      |
|--------------------|-----|------|-----|------|
| 1                  | 89° | 14,5 | 4,6 | >8 h |
| 2                  | 92° | 15,5 | 5,2 | >8 h |
| 3                  | 94° | 14,2 | 5,6 | >8 h |
| 4                  | 87° | 13,8 | 5,0 | >8 h |
| 5                  | 92° | 14,8 | 4,3 | >8 h |
| 6                  | 87° | 15,2 | 5,1 | >8 h |
| 7                  | 89° | 14,0 | 5,6 | >8 h |
| 8                  | 93° | 14,1 | 4,4 | >8 h |
| 9                  | 97° | 14,2 | 5,2 | >8 h |
| 10                 | 91° | 14,8 | 4,6 | >8 h |
| Vergleichsbeispiel | 75° | -    | 1,1 | 3 h  |
| ohne               | 62° | -    | 0   | -    |

5

Patentansprüche

1. In Wasser dispergierbare Polyisocyanat-Zubereitung  
einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,5,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie
- a) ein aliphatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch  
aliphatischer Polyisocyanate und
- b) eine die Dispergierbarkeit der Polyisocyanate  
gewährleistende Menge eines Emulgators
- enthält.
2. Polyisocyanat-Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch  
gekennzeichnet, daß sie als Emulgator b) ein Um-  
setzungsprodukt eines aliphatischen Polyisocyanats  
mit einem ein- oder mehrwertigen, nicht-ionischen  
Polyalkylenether-Alkohol mit mindestens einer, min-  
destens 10 Ethylenoxideinheiten aufweisenden Poly-  
etherkette enthält.
3. Polyisocyanat-Zubereitung gemäß Anspruch 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente a)  
aliphatische Polyisocyanate ausgewählt aus der Gruppe  
bestehend aus Isocyanuratgruppen aufweisenden Poly-  
isocyanaten auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan  
und/oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-iso-

35

- 5       cyanatomethylcyclohexan, Urettdiondiisocyanaten auf  
Basis dieser einfachen Diisocyanate, Urethan-  
und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyiso-  
cyanaten auf Basis dieser einfachen Diisocyanate,  
10       Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis  
von 1,6-Diisocyanatohexan, Bis-(6-isocyanatohexyl)-  
oxadiazintrion und Gemischen dieser Polyisocyanate,  
enthält.
4.       Verwendung der Polyisocyanat-Zubereitungen gemäß  
15       Anspruch 1 bis 3 als Zusatzmittel für wäßrige Kleb-  
stoffe auf Basis von in Wasser dispergierten Poly-  
meren.
5.       Verwendung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
20       daß die Polyisocyanat-Zubereitung den wäßrigen Kleb-  
stoffen in Substanz in einer Menge von 1 bis 20  
Gew.-%, bezogen auf die Menge des in Wasser disper-  
gierten Polymeren zugemischt wird.
- 25   6.       Verwendung gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der wäßrige Klebstoff aus einer gegebe-  
nenfalls in der Klebstoff-Technologie übliche Hilfs-  
und Zusatzmittel enthaltenden wäßrigen Dispersion mit  
einem Feststoffgehalt von 10 bis 65 Gew.-%, ausge-  
30       wählt aus der Gruppe bestehend aus Naturlatex,  
wäßrigen Dispersionen von Homo- oder Copolymerisaten  
olefinisch ungesättigter Monomerer und wäßrigen Poly-  
urethandispersionen besteht.
- 35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**